

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-194701

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 3/00

C 0 1 B 3/00

A

F 1 7 C 11/00

F 1 7 C 11/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-351368

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月27日

(71) 出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(72) 発明者 齋藤 誠

愛知県名古屋市長区鳴海町細根118-230

(72) 発明者 清水 孝純

愛知県一宮市大字高田字北門37番地

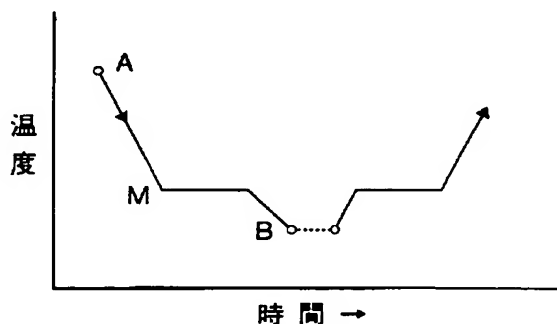
(74) 代理人 弁理士 須賀 総夫

(54) 【発明の名称】 水素の吸収-放出方法および水素貯蔵容器

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵合金を利用して水素の吸収-放出を行なうに当り、吸収-放出反応による発熱および吸熱を補償するための、外部からの冷却および加熱の負担を軽減する。

【解決手段】 水素貯蔵容器内に充填した水素吸蔵合金の粒子の間隙を、水、シクロヘキサン、p-キシレンのような、 -10°C ~ 100°C の間に融点を有する熱緩衝物質で満たし、その融解-凝固の潜熱を利用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 容器内に充填した水素吸蔵合金の粒子の周囲を -10°C から 100°C の範囲の融点をもつ熱緩衝物質で満たしておき、水素の吸収に伴う発熱が熱緩衝物質を溶解させ、水素の放出に伴う吸熱が熱緩衝物質を凝固させる過程で潜熱を利用することにより、水素の吸収-放出時の系への熱の供給および系からの熱の除去の必要量を軽減したことを特徴とする水素の吸収-放出方法。

【請求項2】 水素吸蔵合金の粒子として、合金の粒子または圧粉成形体の表面を、Pd, Pt, Rh, Ir, Au, Ag, Cr, Ni, Co, CuおよびTiからえらんだ金属で被覆したものを使用する請求項1の水素の吸収-放出方法。

【請求項3】 熱緩衝物質として、水、シクロヘキサン、ベンゼン、p-キシレン、ビフェニル、ジフェニルメタンおよびトリフェニルメタンからえらんだものを使用する請求項1の水素の吸収-放出方法。

【請求項4】 水素ガスを導入および放出する手段をそなえ、かつ内部を加熱および冷却する手段をそなえた容器内に、水素吸蔵合金の粒子を充填し、粒子の空隙部を、 -10°C から 100°C までの範囲に融点を有する熱緩衝物質で満たしてなる水素貯蔵容器。

【発明の詳細な説明】

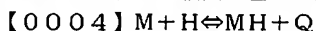
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金を利用した水素の吸収-放出方法と、その方法を実施するための水素貯蔵容器に関する。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵特性の大きい合金として、 LaNi_5 , LaCo_5 , MmNi_5 (Mmは「ミッシュメタル」とよばれる希土類金属の混合物), TiFe , $\text{TiMn}_{1.5}$, Mg_2Cu あるいは Mg_2Ni が知られている。これらの合金を利用した水素ガスの吸収-放出は、従来の高圧ボンベが不要になる技術として有望視され、さまざまな研究開発が行なわれつつある。

【0003】いずれにしても、水素吸蔵合金Mによる水素の吸収-放出反応は、つぎのように水素吸蔵に当って発熱が生じ、水素放出に当って加熱がみられる。



この性質を利用して高熱源から冷熱を得たり、低温から高温に温度を高めるヒートポンプとして作動させるなど、種々の利用法が考えられている。

【0005】一方、水素の貯蔵手段として水素吸蔵合金を使用するときは、吸収に伴って発生した熱を速やかに除去し、また水素の放出に伴って吸収された熱を速やかに補充して、系の温度の変化を小さく抑えてやる必要がある。さもないと、装置が耐用温度を超える高温に到達したり、水素の放出が停止したりしてしまう。

【0006】この問題の解決策として、従来は水素ガス

の出入のためのパイプを多数設け、容器内壁に金属製のフィンを取りつけたり、加熱-冷却のための熱媒体を通すコイルを設けたりしている。しかし、水素吸蔵合金は、水素の移動が容易であるように通常は粉末で使われ、また粒状のものも使用中に繰り返される体積変化で崩壊して微粉末になり、粉末状のものは熱伝導がよくないから、これらの対策も所詮は根本的なものとなっていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水素の吸収-放出に伴う発熱および吸熱をその場において吸収緩和することによって、水素吸蔵合金粉末の熱伝導がよくないという問題を軽減した水素の吸収-放出方法と、その方法の実施に使用する装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の水素の吸収-放出方法は、容器内に充填した水素吸蔵合金の粒子の周囲を -10°C から 100°C の範囲の融点をもつ熱緩衝物質で満たしておき、水素の吸収に伴う発熱が熱緩衝物質を溶解させ、水素の放出に伴う吸熱が熱緩衝物質を凝固させる過程で潜熱を利用することにより、水素の吸収-放出時の系への熱の供給および系からの熱の除去の必要量を軽減したことを特徴とする。ここで、水素吸蔵合金の粒子とは、粉末および粉末を圧粉成形して得られる二次粒子の両方を包含する意味である。

【0009】この方法を実施するための本発明の水素貯蔵容器は、図1に示すように、水素ガスを導入および放出する手段、具体的にはポンプ(2)をそなえ、かつ内部を加熱および冷却する手段、具体的にはコイル(3)をそなえた容器(1)内に、水素吸蔵合金の粒子(4)を充填し、粒子の空隙部を、 -10°C から 100°C までの範囲に融点を有する熱緩衝物質(5)で満たしてなる水素貯蔵容器である。

【0010】水素吸蔵合金としては、前記した種々の組成の合金が任意に使用できる。水素ガス中にはしばしば O_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2S などの酸化性の成分が不純物として混入して来て、水素吸蔵合金がそれによって酸化され性能の低下をみることがあるので、この対策として出願人は、水素吸蔵合金の粒子の表面を酸化に耐える金属、具体的にはCr, Pd, Pt, Ag, Au, Rh, IrおよびTiからえらばれた金属の被膜で被覆することを、さきに提案した(特公平5-40036号)。この技術は、本発明に対しても適用可能である。

【0011】熱緩衝物質としては、前記のように -10°C ~ 100°C の範囲に融点を有する物質を使用する。それにより、後記する作用および効果の記述から理解されるように、水素の吸収-放出反応の速度が実用可能な範囲内にある温度領域で操作を行なうことが可能であ

る。具体例としては、つぎの物質が挙げられる。(カッコ内は融点)

水(0℃)

シクロヘキサン(6.2℃)

ベンゼン(5.5℃)

p-キシレン(16℃)

ジフェニルメタン(26.3℃)

ビフェニル(70.5℃)

トリフェニルメタン(93℃)

【0012】

【作用および効果】いま、水素を吸収した状態で熱緩衝物質の融点より高い状態に系があるとすると、(または系を熱媒体により加熱して、融点以上の温度域に高めたとすると)、減圧により貯蔵されている水素を放出させるとき、水素放出は吸熱反応であるから、系の温度は低下する。その様子は、図2のグラフのA点から右下方に向う線に沿う変化としてあらわされる。系の温度が低下して熱緩衝物質の融点Mに至ると、この物質の凝固が始まり、しばらくの間は潜熱の放出によって系の温度が保たれる。熱緩衝物質の凝固が終ると、再び系の温度は低下して行く。

【0013】水素の吸収は、上記と逆に起る。すなわち、系の水素分圧を高めることにより水素吸蔵合金による水素の吸収が始まり、発熱をみる。それに伴って、温度は図のB点から右上に向って上昇し、凝固していた熱緩衝物質の溶融がはじまり、ほぼ全部が溶融するまで、系の温度はM点に維持される。溶融が終ると、系の温度は再び上昇に向う。

【0014】このようにして、本発明によれば、水素の吸収-放出に当って、熱緩衝物質の融解-凝固の潜熱が利用できる分、その物質の融点付近に系の温度が維持されるため、水素の放出または吸収を促すため系に与え、または除くことが必要な熱の量を少なくすることができ、安定な操作が可能になる。したがって、水素貯蔵

容器がそなえるべき加熱-冷却の手段がより小容量のもので足り、設備費、運転費の両面でコストを低く抑えることができる。

【0015】

【実施例】 $TiMn_{1.5}$ 合金の平均粒度100メッシュの粉末の表面に、無電解メッキによって厚さ約1 μm のPd被膜を形成した。これを内部に加熱-冷却用の熱媒体を通すコイルをそなえた容器に充填し、脱ガスした蒸留水を満たした。

【0016】まず常温で水素を吸蔵させ、その際に熱媒体により発生する熱を除去して容器内の温度の上昇を50℃までに抑えた。続いて減圧して水素を放出させた。その間は、熱媒体による熱の供給は行わず、温度が低下するにまかせた。0℃に降下したところで凝固が始まったが、水素の放出に実質上問題はなかった。

【0017】次に、水素を放出して水が凝固している容器に熱媒体を送り、一部の水を融解させた。その状態で水素ガスを圧入し、吸収させた。吸収に伴う発熱で水が融け、吸収が進行する間、容器内の温度はほぼ0℃に保たれ、全体の溶融後、温度の上昇が始まった。

【0018】このようにして、水素吸蔵合金1gあたり0.1モルの水素の吸収-放出を、0～50℃の温度範囲において行なうことができた。

【図面の簡単な説明】

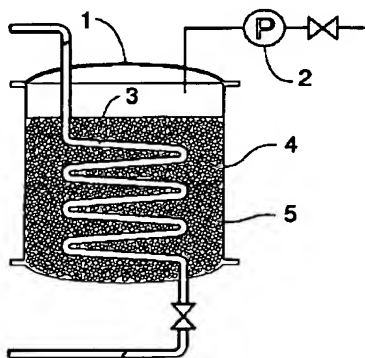
【図1】本発明の水素貯蔵容器の構成を概念的に示す縦断面図。

【図2】本発明の作用を説明するための、時間と系の温度との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

- 1 容器
- 2 水素ガスを導入および放出する手段(ポンプ)
- 3 加熱および冷却する手段(コイル)
- 4 水素吸蔵合金の粒子
- 5 熱緩衝物質

【図1】



【図2】

